

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-109041**
(43)Date of publication of application : **20.05.1987**

(51)Int.CI. **G03C 1/71**
 G03F 7/02
 G03F 7/08

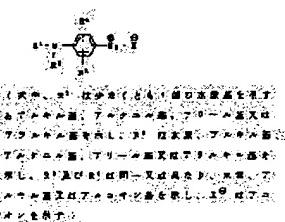
(21)Application number : **60-248735** (71)Applicant : **MITSUBISHI CHEM IND LTD
KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD**
(22)Date of filing : **08.11.1985** (72)Inventor : **SHIMIZU SHIGEKI
MAEDA YOSHIHIRO
GOTO SEI
SUZUKI NORIHITO**

(54) PHOTORESISTIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high by excellent high-printing resisting power and to improve shelf stability, visible image forming characteristic by exposure and image reproducibility by using a diazo compd. prep'd. by binding a specific diazo compd. with a polymer contg. a residual carboxylic group or a residual carboxylic anhydride group.

CONSTITUTION: The diazo resin prep'd. by binding the diazo compd. expressed by the formula (1) by esterification with the polymer contg. the residual carboxylic group or residual carboxylic anhydride group is used as the diazo resin of a photoreactive lithographic printing plate constituted by providing the photosensitive layer contg. the diazo resin on a aluminum sheet having an anodized layer obtd. by an anodic oxidation treatment in phosphoric acid or electrolyte essentially consisting of phosphoric acid and having 200W900Å average pore size and 100W100pieces/m² pore density. The rate of the diazo compd. to be incorporated may be 10%W95%, more preferably 15%W90%.



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

⑱ 公開特許公報 (A) 昭62-109041

⑲ Int.Cl.⁴G 03 C 1/71
G 03 F 7/02
7/08

識別記号

3 0 2
1 0 2
1 0 2

庁内整理番号

7267-2H
7124-2H
7124-2H

⑳ 公開 昭和62年(1987)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

㉑ 発明の名称 感光性平版印刷版

㉒ 特願 昭60-248735

㉓ 出願 昭60(1985)11月8日

㉔ 発明者 清水 茂樹 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉕ 発明者 前田 佳宏 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉖ 発明者 後藤 聖 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

㉗ 発明者 鈴木 則人 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

㉘ 出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉙ 出願人 小西六写真工業株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉚ 代理人 弁理士 中本 宏 外2名

明細書

1. 発明の名称

感光性平版印刷版

2. 特許請求の範囲

1. リン酸又はリン酸を主成分とする電解液中で陽極酸化処理して得られる平均ポア径が200~900Åでポア密度が100~1000個/ μm^2 の陽極酸化層を有するアルミニウム板上に、ジアゾ樹脂を含有する感光層を設けてなる感光性平版印刷版において、該ジアゾ樹脂が、カルボン酸残基又は無水カルボン酸残基を有する重合体に下記一般式(I):



(式中、R¹は少なくとも1個の水酸基を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、R²は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラ

ルキル基を示し、R³及びR⁴は同一又は異なり、水素、アルキル基又はアルコキシ基を示し、X[⊖]はアニオンを示す)で表わされるジアゾ化合物を結合してなるジアゾ樹脂であることを特徴とする感光性平版印刷版。

2. 該一般式(I)において、R³及びR⁴が水素である特許請求の範囲第1項記載の感光性平版印刷版。

3. 該一般式(I)において、R¹が2-ヒドロキシエチル基である特許請求の範囲第1項記載の感光性平版印刷版。

4. 該一般式(I)において、R¹が2-ヒドロキシエチル基で、R³がエチル基である特許請求の範囲第1項記載の感光性平版印刷版。

5. 該一般式(I)において、X[⊖]がPF₆⁻又はBF₄⁻である特許請求の範囲第1項記載の感光性平版印刷版。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、感光性平版印刷版に関する。詳し

くは、高耐刷力で保存安定性、消去性が良好で、かつ露光可視画性、画像再現性が良好な感光性平版印刷版に関する。更に詳しくは、白色灯下で取扱つても、かぶりが少なく、作業性が良好な感光性平版印刷版に関する。

[従来の技術]

従来、芳香族ジアゾニウム塩、例えば、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩と活性カルボニル化合物、例えばホルムアルデヒドを反応させたジアゾ樹脂は公知である。特に印刷分野ではジアゾ樹脂の光分解による溶解性の変化を利用して、オフセット印刷用平版の製版用感光性物質として広く利用されている。

ジアゾ樹脂をバインダー等と混合し、それを親水性の金属、紙、好ましくはアルミニウム等に塗布することによりオフセット印刷版が得られる。この版は、像様露光することにより露光部が硬化し、現像液に不溶となり、これを現像液により処理することにより版面上に親水性部分と親油性部分が得られ水と脂肪性インキを用

のモル比、反応条件等を選択すれば高感度ジアゾ化合物は得られるものの現像性、保存安定性の点で難がある。

また、ジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物は、420～500 nm の可視領域にも吸収を有し、この波長の光を吸収して分解するので白色灯下での取扱いが非常に困難であり、これは製造上及び使用上の重要な欠点となる。

このジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物以外の新規なジアゾ感光材料も検討されている(特開昭54-30121号、同58-127923号、同58-62641号)。特開昭54-30121号公報には、主鎖がポリエスチル基である、ジアゾ化合物に関する記載があるが、溶媒としてトリフルオロ酢酸のようないわゆる強烈な試薬を使う必要があり、かつ反応条件も高温・長時間であり実用上難しい。

他方、特開昭58-62641号、同58-127923号^各公報に記載の新規ジアゾ化合物

いて印刷することができる。

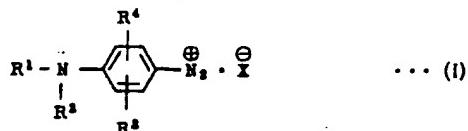
ジアゾ樹脂は印刷版に大きな影響を与えることから種々の検討がなされている。例えば特公昭47-1167号公報あるいは米国特許第3300309号明細書にはジアゾ基のアニオンとして有機スルホン酸塩等の有機塩が記載されているが、露光時の可視面が見にくく使いにくいという欠点がある。特開昭54-98613号公報にはジアゾ基のアニオンとして、ハログン化ルイス酸塩等の無機塩が記載されており露光時の可視面は優れているもののポリマーとの組合せによつては高温多湿下といつた苛酷な条件下での保存安定性の点で満足できるものではない。

また一方、作業性等の点から、最近になつて印刷版の高感度化が強く望まれており、ジアゾ感光材料の分野でも、種々の検討がなされている。

しかし、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩とカルボニル化合物との重結合では、反応

は、反応条件としては改善されているものの、合成工程が多く、繁雑である。また得られた新規ジアゾ化合物の現像性は不良であり感光層へ加えられる量が制限される。

本発明者らは、カルボン酸残基又は無水カルボン酸残基を有する重合体に下記一般式I:



(式中、R¹は少なくとも1個の水酸基を有するアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、R²は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、R³及びR⁴は同一又は異なり、水素、アルキル基又はアルコキシ基を示し、X⁻はアニオンを示す)で表わされるジアゾ化合物を結合してなるジアゾ樹脂を用いた場合に、高感度で、現像性、露光可視画性が良好な感光性平版印刷版が得られることを見出している(特願昭60

- 1 1 4 3 9 3 号)。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、耐刷力と画像再現性の点で満足できるものではなかつた。

したがつて、本発明の目的は、画像再現性を向上し、高耐刷力の感光性平版印刷版を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、現像性、露光可視画性が良好な感光性平版印刷版を提供することにある。

また、本発明の更に別の目的は、保存安定性、消去性が良好で、かつ白色灯下で取扱つても、かぶりが少なく、作業性が良好な感光性平版印刷版を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明を概説すれば、本発明は感光性平版印刷版に関する発明であつて、リン酸又はリン酸を主成分とする電解液中で陽極酸化処理して得られる平均ポア径が $200\sim900\text{ \AA}$ でポア密度が $100\sim1000\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ の陽極酸化層を

込み量を変化させることにより自由にコントロールできる。したがつて、現像性、露光可視画性等、諸性能のバランスを、仕込み量を変え、エステル化率を変化させることにより自由に調節できる。ジアゾ化合物(I)の導入率は、10%から95%好ましくは15から90%でよい。

また、本発明においては、重合体に導入されたジアゾ化合物のアニオンを常法に従い、他の所望のアニオンと置換して使用してもよい。

ジアゾ化合物としては、前記一般式(I)で表わされるものが挙げられる。

式中、R¹ の具体例としては、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシエチル基、ヒドロキシメチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシトリル基、ヒドロキシキシリル基、ヒドロキシベンジル基、ヒドロキシスチリル基、ヒドロキシシンナミル基、ヒドロキシナフチル基等が挙げられる。

R² の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、フェニル基、

有するアルミニウム板上に、ジアゾ樹脂を含有する感光層を設けてなる感光性平版印刷版において、該ジアゾ樹脂が、カルボン酸残基又は無水カルボン酸残基を有する重合体に前記一般式(I)で表わされるジアゾ化合物を結合してなるジアゾ樹脂であることを特徴とする。

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明におけるジアゾ樹脂は、カルボン酸残基又は無水カルボン酸残基を有する重合体に、前記一般式(I)で表わされる水酸基を持つたジアゾ化合物をエステル化反応させることによつて得られる。

エステル化反応は、例えば1968年アカデミック プレス (Academic Press) 発行、サンドラー カロ (Sandler Karo) 著、オーガニック ファンクショナル グループ プレバレーション (Organic Functional Group Preparation) 第1巻等の公知の方法に準じて行えればよい。

その際、エステル化率はジアゾ化合物(I)の仕

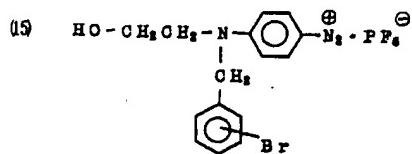
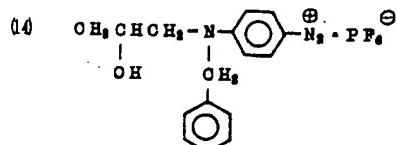
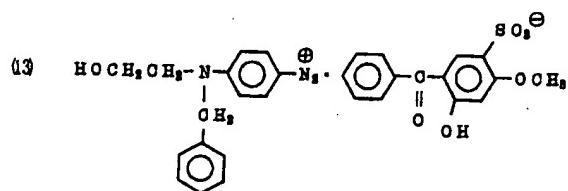
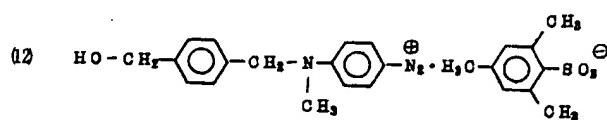
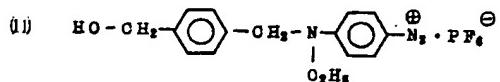
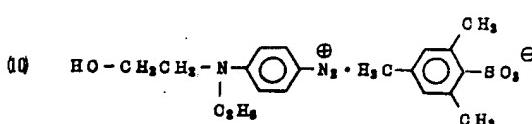
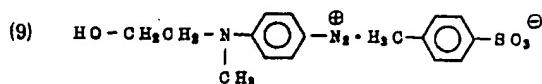
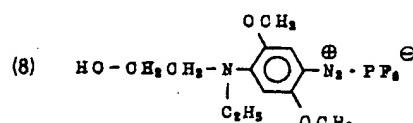
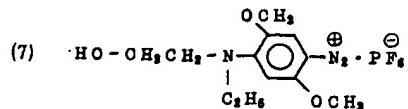
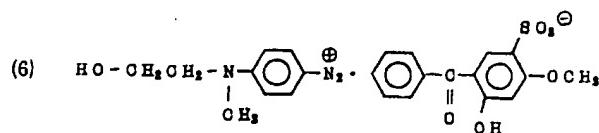
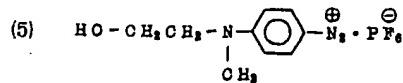
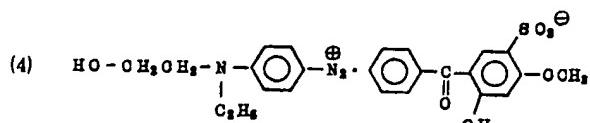
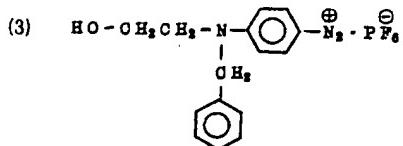
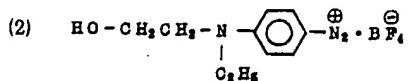
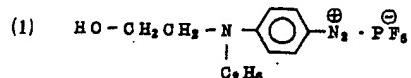
ベンジル基等が挙げられる。

R³、R⁴ の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

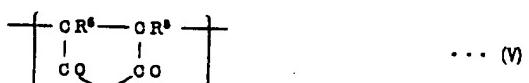
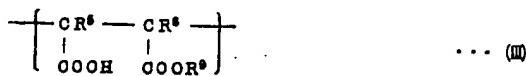
R⁵ の具体例としては、デカン酸及び安息香酸などの有機カルボン酸、フェニルリン酸などの有機リン酸及びスルホン酸を含み、典型的な例としては、メタノスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ドデカノスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メシテレンスルホン酸及びアントラキノンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、ヒドロキノンスルホン酸、4-アセチルベンゼンスルホン酸、ジメチル-5-スルホイソフタレートなどの脂肪族並びに芳香族スルホン酸、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1,2,3-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4-トリヒドロキシベンゾフェノンなどの水酸基含有芳香族化合物、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、

$ZnCl_2^-$ などのハロゲン化ルイス酸、 ClO_4^- 、 IO_4^- などの過ハロゲン酸などが挙げられる。

前記一般式(I)で表わされるジアゾ化合物のうち代表的な化合物を下記に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。



カルボン酸残基又は無水カルボン酸残基を有する重合体としては、例えば、下記式(I)～(V)で表わされるような構成単位を有する重合体：イタコニ酸、その半エステル又はその無水物から誘導される構成単位を有する重合体：成性セルロース誘導体：酸性ポリビニルアルコール等が挙げられる。



(式中、 R^1 及び R^2 は水素又はアルキル基、例えば、炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は水素、メチル基、アルキルアミド基、アラルキルアミド基あるいはアリールアミド基、例えば、プロピルアミド基、ヘキシルアミド基、ノニルアミド基、フェニルアミド基、ヨーヒドロキシフェニルアミド基、ベンジルアミド基を表わし、 R^4 はフェニレン基又はヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1～7のアルキレン基、例えば、ヒドロキシメチレン基、メチレン基、エチレン基、ブチレン基、ヘプチレン基を表わし、 R^5 は水素原子、ヒドロキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フェニル基等の置換基で置換されていてもよいアルキル基若しくはシクロアルキル基、例えば、ヒドロキシエチル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、又はアリール基、例えば、フェニル基、トルイル基、ヨーヒドロキシフェニル基を表わし、 R^{10} はヒドロキシ基、フェニル基等の置換基で置換されていてもよいアルギル基、

しては、例えば、マレイン酸モノアルキルアミド、マレイン酸モノヒドロキシアルキルアミド、マレイン酸モノベンジルアミド、マレイン酸モノフェニルアミド、シトラコン酸モノアルキルアミド、シトラコン酸モノフェニルアミド等が挙げられる。

式(V)で表わされる構成単位を与える化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

イタコン酸、その半エステル又はその無水物としては、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノベンジルエステル、イタコン酸モノフェニルエステル、イタコン酸モノシクロヘキシルエステル、無水イタコン酸等が挙げられる。

酸性セルロース誘導体としては、例えば、セルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタ

例えは、アミル基、ドデシル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基、アリル基、アリール基、例えは、フェニル基、ヨーヒドロキシフェニル基、トルイル基、又はシクロアルキル基、例えは、シクロヘキシル基、シクロペンチル基を表わし、 α は0又は1を表わす。)

上述の式(I)で表わされる構成単位を与える化合物としては、例えは、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコンアニル酸、オレイン酸、ビニル酢酸、ビニルグリコール酸、ビニル安息香酸等が挙げられる。

式(II)で表わされる構成単位を与える化合物としては、例えは、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノヒドロキシアルキルエステル、マレイン酸モノベンジルエステル、マレイン酸モノフェニルエステル、マレイン酸モノシクロヘキシルエステル、スマル酸又はその半エステル、シトラコン酸又はその半エステル等が挙げられる。

式(III)で表わされる構成単位を与える化合物と

レート等が挙げられる。

また、酸性ポリビニルアルコールとしては、ビニルアルコール/ビニルフタレート共重合体、ビニルアセテート/ビニルアルコール/ビニルフタレート共重合体等が挙げられる。

上記式(I)～(V)の内、(V)は特に合成が容易であるという点で好ましい、また、 R^1 及び R^2 は水素又はメチル基が好ましい。

本発明中のカルボン酸残基又は無水カルボン酸残基を有する重合体は、公知の方法に従い、上記の各構成単位を与える化合物を単独重合、あるいは、共重合することにより合成することができる。

共重合成分としては、(I)～(V)のモノマーと共に重合するものであれば良く、特に限定されない。具体的にはステレン類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエーテル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルケトン類、エチレン、プロピレン等のオレフィン類、ビニルエステル類、その他ヨーピニル

ビロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルビリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられるが、これ以外でも共重合するものであれば良い。共重合成分は10モル%から90モル%、好ましくは15モル%から85モル%が望ましい。

本発明中の重合体としては、通常、平均分子量が1,000～10万、好ましくは2,000～5万のものを使用する。

本発明中の感光性ジアゾ樹脂は、例えば平版印刷版の製造に当り、単独でも使用することができるが、種々の合成樹脂と混合して使用することができる。例えば、水酸基を有する親油性高分子化合物と混合することが有利である。この目的に使用しうる水酸基を有する親油性高分子化合物としては、例えば、下記のモノマーを含有する通常5,000～20万の分子量をもつ共重合体が挙げられる。

(1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミ

クリレート、アミルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、グルシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の(置換)アルキルメタクリレート

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メトロールアクリルアミド、N-メトロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド類

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フ

ド又はN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、O-, ニ-, ポ-ヒドロキシステレン、O-, ニ-, ポ-ヒドロキシフェニル-アクリレート又は-メタクリレート

(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート

共重合する他のモノマーとしては

(1) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のα, β-不飽和カルボン酸

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-クロロエチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アルキルアクリレート

(3) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタ

エニルビニルエーテル等のビニルエーテル類

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類

(7) スチレン、N-メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類

(10) N-ビニルビロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルビリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等

が挙げられるが、その他、水酸基を含有するモノマーと共重合しうるモノマーであれば良く、これに限定されるものではない。また、これ以外にも必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エボ

キシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等を添加してもよい。

水酸基を有する親油性の高分子化合物は、感光性組成物の固形分中に通常1～99重量%、好ましくは5～95重量%含有させる。また、ジアゾ樹脂は通常1～100重量%、好ましくは5～90重量%含有せる。

本発明中の感光性組成物には、更に性能向上させるために以下に示した種々の公知の添加剤を加えることができる。

- (1) 画像を可視化することを目的とした染料
- (2) 塗布性を改良するためのフッ素系界面活性剤やアルキルエーテル類
- (3) 塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤
- (4) 感脂化剤
- (5) 安定剤

これらの添加量は一般に全固形分に対し0.01～3.0重量%である。

本発明中の感光性組成物は適当な溶媒、例え

$/ \mu\text{m}^2$ 、好ましくは、100～500個/ μm^2 となるように陽極酸化処理したものを使用する。本発明中のアルミニウム板は陽極酸化処理の前後に、それぞれ周知の方法に従いブライス研磨、電解エッティング等の砂目立て処理、及び／又は親水化処理等の表面処理を行つておくことが好ましい。

親水化処理としては熱水封孔やケイ酸ソーダ処理が挙げられるが接着性やジアゾ残り、現像性の点からは、ケイ酸ソーダ処理が好ましい。ケイ酸ソーダ処理の条件としては濃度0.1～5%のメタケイ酸ソーダ溶液中に、温度50℃～95℃で10秒間～5分間浸漬して行われる。好ましくは、その後に60℃～100℃の水に10秒間～5分間浸漬して処理される。

こうして製造した感光性平版印刷版上に、常法に従つて被写物を重ねて露光するか電子線等を照射して画像の書き込みを行つた後、現像液を用いて現像すれば支持体上に対応する画像を形成させることができる。露光に好適な光源とし

ばメチルセロソルブ、メチルエチルケトン、エチルセロソルブ、シクロヘキサン、ジオキサン、酢酸エチル、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等に溶解して本発明中の支持体に塗布する。

塗布量としては、乾燥重量で通常約0.5～約5.0/ m^2 である。本発明中のアルミニウム板はリン酸又はリノ酸を主成分とする電解液中で陽極酸化処理しておく。例えば、アルミニウム板を1.0～5.0重量%、好ましくは、2.0～4.0重量%のリン酸を含む水溶液中、又は、かかるリン酸と全酸中2.5重量%以下、好ましくは、1.0重量%以下他の酸、例えば、硫酸、シーウ酸等との混酸を含む水溶液中、浴温1.0～5.0℃、好ましくは、2.5～4.5℃で、電流密度0.2～1.0A/ dm^2 、好ましくは、1～7A/ dm^2 で、10秒～10分、好ましくは、20秒～3分の範囲で、得られる陽極酸化層の平均ポア径が200～900Å、好ましくは、300～900Åで、ポア密度が100～1,000個

では、メタルハライドランプ、水銀灯、カーボンアーチ灯等が挙げられる。

以下、本発明で使用する支持体、ジアゾ樹脂の製造例を示す。

(支持体-1)

アルミニウム板を17.9/mの塩酸浴中で浴温2.5℃にて5.0A/ dm^2 で2.5秒間電解研磨処理を行い、最大粗さ4μの砂目板を得た。該砂目板を4.0重量%のリン酸浴中で、浴温4.0℃にて4A/ dm^2 で3.0秒間陽極酸化処理を行い、充分に水洗後風乾した。得られた陽極酸化処理層を電子顕微鏡で解析したところ、平均ポア径750Åのポアが175個/ μm^2 確認された。

(支持体-2)

(支持体-1)と同様にして砂目立て処理されたアルミニウム板を3.0重量%のリン酸と2.5重量%の硫酸との混酸浴中で、浴温4.0℃にて4A/ dm^2 で3.0秒間陽極酸化処理を行い充分に水洗後風乾した。得られた陽極酸化処

理層を電子顕微鏡で解析したところ、平均ポア径 500 \AA のポアが $220\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 確認された。

(支持体-3)

(支持体-2)と同様にして、 30 重量\% のリン酸と 5 重量\% の硫酸との混酸浴中で、他は同一条件にて得られた陽極酸化処理層は平均ポア径 350 \AA のポアが $350\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 形成されたことが確認された。

(支持体-4)

(支持体-2)と同様にして、 30 重量\% のリン酸と 30 重量\% の硫酸との混酸浴中で、他は同一条件にて得られた陽極酸化処理層は平均ポア径 250 \AA のポアが $1000\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 形成されたことが確認された。

(支持体-5)

(支持体-1)と同様にして砂目立て処理されたアルミニウム板を 30 重量\% の硫酸浴中で、浴温度 30°C にて $6\text{ A}/\text{dm}^2$ で 30 秒間 陽極酸化処理を行い、充分に水洗後風乾した。得られた陽極酸化処理層を参考例1と同様にして解析

したところ、平均ポア径 130 \AA のポアが $1000\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上確認された。

(支持体-6)

(支持体-5)と同様にして、電流密度を $4\text{ A}/\text{dm}^2$ で他は同一条件にして得られた陽極酸化処理層は平均ポア径 80 \AA のポアが $1000\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上形成されたことが確認された。

(支持体-7)

(支持体-1)と同様にして電流密度を $9\text{ A}/\text{dm}^2$ で他は同一条件にして得られた陽極酸化処理層は平均ポア径 950 \AA のポアが $100\text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 確認された。

(ジアゾ樹脂-1)

4-(N-エチル-N-ヒドロキシエチル)-アミノベンゼンジアゾニウム塩化亜鉛塩 29.6 g (0.1 モル) とヘキサフルオロリン酸アンモニウム 19.6 g (0.12 モル) を 200 mL の水中で氷冷下混合しジアゾのヘキサフルオロリン酸塩 28 g を得た。このジアゾのヘキサフルオロリン酸塩 6.7 g (0.02 モル) とステレン/

無水マレイン酸 ($1/1$) 共重合体 (三京化成社製スチライト CM-2L、重量平均分子量 $5,000$) 11.4 g (0.02 モル) と α -トルエンスルホン酸 7.0 g (0.0004 モル) を 80 mL のアセトンに溶解し $3\text{ 時間室温でかくはんした後、1昼夜放置した。}$

この溶液を 2 L の水に滴下し生じた沈殿を汎取し水洗した後、 $30^\circ\text{C} 1\text{ 昼夜乾燥してジアゾ樹脂-1を得た。ジアゾ樹脂-1は無水マレイン酸部分が完全に開環し半エステル化していることがIRにより確認された。}$

(ジアゾ樹脂-2)

メタクリル酸メチルと無水マレイン酸の共重合体 ($1:1$) 5 g (2.53 ミリモル) (重量平均分子量 8200) と合成例1に記載したジアゾのヘキサフルオロリン酸塩 8.5 g (2.53 ミリモル) と α -トルエンスルホン酸 8.7 g (0.51 ミリモル) を 80 mL のアセトンに溶解し $3\text{ 時間室温でかくはんした後、1昼夜放置した。}$

この溶液を 2 L の水に滴下し生じた沈殿を汎取し水洗した後 $30^\circ\text{C} 1\text{ 昼夜乾燥してジアゾ樹脂-2を得た。}$

ジアゾ樹脂-2は、無水マレイン酸部分が完全に開環し半エステル化していることがIRにより確認された。

(ジアゾ樹脂-3)

4-(N-ベンジル-N-ヒドロキシエチル)-アミノベンゼンジアゾニウム塩化亜鉛塩 35.8 g (0.1 モル) と $2-\text{オキシ}-4-\text{メトキシベンソフェノン}-5-\text{スルホン酸}$ 3.68 g (0.12 モル) を 200 mL の水中で氷冷下混合し、ジアゾの $2-\text{オキシ}-4-\text{メトキシベンソフェノン}-5-\text{スルホン酸塩}$ 5.0 g を得た。以下の操作はジアゾ樹脂-1と同様に(ポリマーは $0.4\text{ M} 2\text{ L}$) 行い、ジアゾ樹脂-3を得た。

ジアゾ樹脂-3も無水マレイン酸部分が完全に開環し半エステル化していることがIRにより確認された。

(ジアゾ樹脂-4)

2,5-ジメトキシ-4-[-(N-エチル-N-ヒドロキシエチル)-アミノ]ベンゼンジアゾニウム塩化亜鉛塩 35.6 g (0.1モル)と2-オキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸 36.8 g (0.12モル)を200 mlの水中で氷冷下混合し、ジアゾの2-オキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩 55.9 gを得た。以下の操作はジアゾ樹脂-1と同様に(ポリマーはCM-2L)行い、ジアゾ樹脂-4を得た。

[実施例]

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1～4、比較例1～3

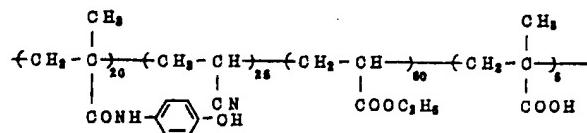
上記製造例で得た支持体1～7に、次のような組成を有する感光液-1をホワラーを用いて塗布し、80℃、3分間乾燥し、感光性平版印刷版を得た。塗布量は乾燥重量で1.0 g/m²であつた。

(感光液-1)

ジアゾ樹脂-1	5 g
ポリマー-1*	5 g
ピクトリアビュアブルーBOH(保土ヶ谷化学社製)	0.2 g
メチルセロソルブ	200 ml

得られた感光性平版印刷版を3KWの超高圧水銀灯で80cmの距離から1分間露光し、露光可視画性を測定した後、下記現像液-1で現像し、平版印刷版を得た。

* ポリマー-1は、下式で示した組成で、重均分子量は、8万であつた。



(現像液-1)

ベンジルアルコール	10 g
トリエタノールアミン	3 g
亜硫酸ソーダ	1 g
ブチルナフタレンスルホン酸ソーダ	5 g
水	1000 g

得られた平版印刷版の感度、点太り量、耐刷力、及び保存安定性を測定した。その結果を表1に示した。

露光可視画性は、マクベス反射濃度計(ビジュアルフィルター)を用いて、画像部と非画像部の反射濃度差を測定し、0.25以上を「良」とし、0.25より小さい場合を「不可」とした。

感度は、ステップウェッジ段数のベタ段数を目視で判断した。

点太り量は、150線/インチ55%の原稿を用いたときの点太りを測定した。

保存安定性は、温度40℃、湿度90%にて3日間保存した場合の非画像部の汚れの有無にて判断した。耐刷力は、オフ輪印刷機で巻取紙

に印刷し、平網のカスレあるいはベタ部の着肉不良が起つた枚数を耐刷力とした。

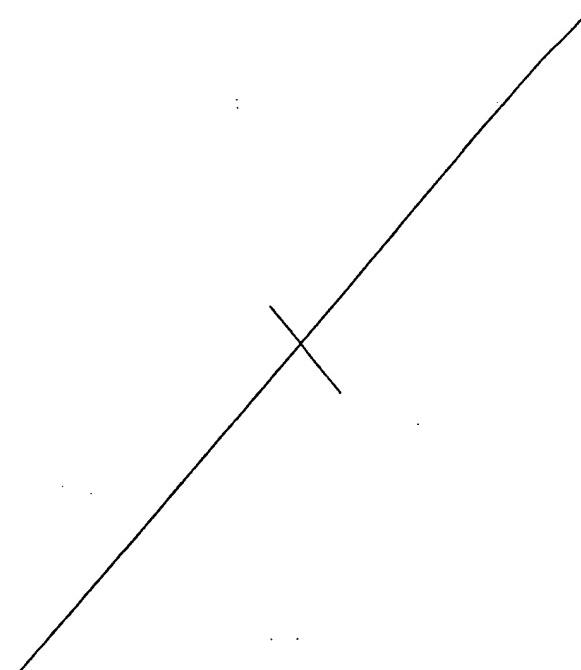


表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
番号	支持体 - 1	支持体 - 2	支持体 - 3	支持体 - 4	支持体 - 5	支持体 - 6	支持体 - 7
陽極酸化電解液	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ /H ₂ SO ₄	↔	↔	H ₃ BO ₄	↔	H ₃ PO ₄
平均ポア径 (Å)	750	500	350	250	130	80	950
ポア密度 (個/μm ²)	175	220	350	1000	>1000	>1000	100
感度 (ステップウェッジ段数)	5	5	5½	4½	4	4½	5½
点太り量 (5段相当) (%)	4.1	3.5	4.2	6.0	12.0	11.5	8.0
耐刷力 (万枚)	>20	>20	>20	>15	5	3	>20
露光可視画性	良	良	良	良	良	良	良
保存安定性	良	良	良	良	良	良	不可
消去性	良	良	良	良	良	良	不良

表 1 より、本発明の感光性平版印刷版は、露光可視画性、画像再現性に優れ、更に、保存安定性と消去性に優れると共に、極めて優れた耐刷性を有することが分かる。

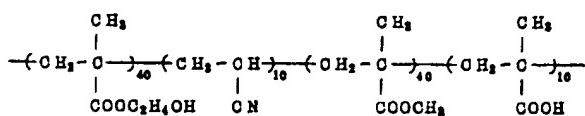
実施例 5～8

支持体 - 2 に、次のような組成を有する感光液 - 2 をホワラー塗布し、80°C、3分間乾燥し、感光性平版印刷版を得た。塗布量は、乾燥重量で 1.5 g/m² であつた。

(感光液 - 2)

ポリマー - 2 **	8 g
ジアゾ樹脂 - 1～4	2 g
オイルブルー #603 (オリエント化学社製)	0.4 g
メチルセロソルブ	200 ml

** ポリマー - 2 は下式で示した組成で重量平均分子量は 4 万であつた。



得られた感光性平版印刷版を白色灯下で 3 時間放置した後、露光、現像して平版印刷版を得た。得られた平版印刷版をハイデルベルク社製 GTO 印刷機に取付け印刷を行つた所、表 2 に示すような結果を得た。更に、耐刷力も調べ、その結果も表 2 に示した。

比較例 4

感光液 - 2 においてジアゾ樹脂を、p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物の PP₆ 塩 (GPOIC) より分子量の測定をしたところ、4 量体以上が約 3.5 モルを含んでいた。) に置き換えた以外は、すべて同様にして感光液 - 3 を調液し、支持体 - 2 に実施例 5～8 と同様にしてホワラー塗布、乾燥し、感光性平版印刷版を得た。

これを実施例 5～8 と同様に、白色灯下 (500 ルックス) で 1 時間放置した後、露光、現像して平版印刷版を得た。

これを実施例 5～8 と同様に印刷を行い、表 2 に示すような結果を得た。

表 2

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4
シアノ樹脂	1	2	3	4	p-ジアゾジフ エニルアミンと ホルムアルデヒ ドの総合物の PF ₆ 塩
白色灯下放置後 の非画線部の汚 れ	無	無	無	無	有
耐刷力(万枚)	>30	>30	>30	>30	20

表 2 より、本発明の感光性平版印刷版は、白色灯下で取扱つても、地汚れせず、かつ極めて優れた耐刷力を有することが分かる。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の感光性平版印刷版は、極めて優れた高耐刷力をもち、保存安定性、消去性に優れかつ、露光可視画性、画像再現性に優れ、更に、白色灯下で取扱つてもかぶりのないという顕著な効果が奏せられる。